

А. В. Насибулин¹ (✉), к. т. н. **Е. А. Антипов²**, д. т. н. **Н. Ю. Бейлина³**,
к. т. н. **Г. С. Догадин⁴**, д. т. н. **Н. А. Макаров¹**, **Н. Г. Бардин¹**,
Р. С. Курасов¹, **А. В. Петров³**, **А. А. Швецов¹**

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² ЦНИИСМ, г. Хотьково Московской обл., Россия

³ АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия

⁴ ФГБОУ ВО НИУ «Московский энергетический институт (МЭИ)», Москва, Россия

УДК 661.66:620.22-419.18].017.532.135

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕКА

Приведены результаты исследований влияния наномодификации на реологические свойства пека. Установлено, что введение углеродных наноматериалов в пек способствует его структурным преобразованиям, более равномерной пропитке каркасов углерод-углеродных конструкционных материалов, снижению вязкости и незначительному изменению краевого угла смачивания.

Ключевые слова: пек, углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), углеродные наноматериалы (УНМ), модификация, реологические свойства, краевой угол смачивания.

Цель работы — определить, влияет ли введение нанодобавок (наномодификация) на реологические свойства пека. Необходимость данной работы обусловлена непосредственным использованием пека при пропитке каркасов в процессе изготовления углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), а также при производстве искусственных графитов различных марок. От реологических свойств пека напрямую зависят качество пропитки и однородность получаемых изделий, а соответственно, и высокие показатели прочности, плотности и износостойкости.

ВЫБОР СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕКА

В лабораторных условиях углеродные наноматериалы (УНМ) вводили в среднетемпературный (с/т) пек различными способами:

- путем механического перемешивания в герметичных пластиковых цилиндрах с пеком фракции мельче 300 мкм в шаровой мельнице с последующим заправлением полученной смеси;
- нанесением модифицирующей добавки в электростатическом поле на частицы пека фракции мельче 300 мкм с последующим заправлением полученной смеси.

Во втором случае для перемешивания в электростатическом поле смесь частиц пека с УНМ помещается в вертикальную емкость, через которую пропускают газ (инертный) для создания псевдооживленного слоя. При этом материал обрабатывается в униполярном коронном разряде [1, 2]. Свойства модифицированных пеков приведены в табл. 1.

В результате анализа полученных данных отмечено следующее:

- для всех проб модифицированных пеков характерны повышение T_p — температуры размягчения и снижение V — выхода летучих веществ по сравнению с показателями исходного пека независимо от способа введения нанодобавки. Однако у наномодифицированных материалов T_p несколько выше (до 71 °С). Это можно объяснить изменением вязкого течения связующего при повышении температуры в связи с участием в нем образующихся структурных составляющих пека и углеродных нанотрубок;

- пробы пека, модифицированные МУНТ (многостенные углеродные нанотрубки), характеризуются повышенной зольностью A_c (0,45–0,48 %) по сравнению с зольностью чистого пека и пеков, модифицированных УНМ Таунит (0,30–0,33 %);

- фракционный состав модифицированных пеков изменяется в сторону увеличения содержания высококонденсированных структур (массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле — $\alpha_{фр}$), причем при использовании электростатического метода этот эффект проявляется сильнее. Однако содержание $\gamma_{фр}$ в модифицированных и исходном пеках практически не меня-



А. В. Насибулин

E-mail: nasibulinaalexander@gmail.com

Таблица 1. Свойства пеков, модифицированных в лабораторных условиях

Пек	$T_p, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$V, \%$	$A_c, \%$	Компонентный анализ, %			θ при 120 $^{\circ}\text{C}$, град	Термический анализ			
				$\alpha_{\text{фр}}$	$\beta_{\text{фр}}$	$\gamma_{\text{фр}}$		$\Delta t_{\text{прк}}, \%$			КО при 800 $^{\circ}\text{C}$, %
								до 360 $^{\circ}\text{C}$	при 360– 480 $^{\circ}\text{C}$	при 480– 620 $^{\circ}\text{C}$	
Исходный с/т	69,0	62,5	0,3	27,0	21,5	51,5	34	18,0	34,2	5,5	40,2
Механическое перемешивание											
Модифицированный:											
0,2 % УНМ Таунит	71,0	60,0	0,32	28,0	20,7	51,3	33	16,6	33,3	6,5	41,8
0,3 % УНМ Таунит	69,5	60,3	0,33	28,2	20,4	51,4	35	16,0	32,6	6,7	42,3
0,2 % МУНТ	70,0	61,3	0,48	27,8	21,3	50,9	37	16,2	34,6	7,3	40,5
0,3 % МУНТ	69,0	61,1	0,48	28,1	20,6	51,3	37	16,0	31,9	7,8	41,6
Перемешивание в электростатическом поле											
Модифицированный:											
0,2 УНМ Таунит	71,0	60,5	0,33	29,9	19,3	50,8	36	17,5	30,4	7,6	42,9
0,3 % УНМ Таунит	70,0	60,7	0,31	29,3	19,2	51,5	36	18,0	31,1	7,3	42,3
0,2 % МУНТ	70,5	60,6	0,46	28,9	19,9	51,2	36	18,6	30,1	7,1	42,7
0,3 % МУНТ	70,5	60,6	0,45	29,3	19,0	51,7	36	18,0	29,4	7,8	42,2

ется (51,5 %). Это сказывается на сохранении хороших реологических свойств в модифицированных образцах, что подтверждается мало изменяющимся краевым углом смачивания θ_{120} у всех исследованных пеков (34–37 град);

– по результатам термического анализа потеря массы до 360°C (Δm_{360}), обусловленная испарением низкомолекулярных составляющих у модифицированных образцов, несколько ниже, чем исходного пека. У образцов, модифицированных в электростатическом поле, величина Δm_{360} не меняется (ДТГ). Выход коксового остатка КО при 800°C возрастает у всех модифицированных пеков по сравнению с исходным; наибольший эффект наблюдается при электростатическом методе обработки (42,9 и 40,2 % соответственно);

– у всех модифицированных пеков основная область потери массы шире, чем у исходного, причем расширение происходит в области высоких температур. В большей степени это наблюдается у пеков, модифицированных УНМ Таунит в электростатическом поле (на $15\text{--}20^\circ\text{C}$).

На основании полученных результатов комплексного исследования свойств лабораторных образцов пеков, модифицированных наноуглеродными добавками различной морфологии, а также использования разных способов введения модификатора при изготовлении опытных партий модифицированных каменноугольных пеков была выбрана модификация в электростатическом поле.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ВЯЗКОСТЬ ПЕКА

Для технологии пропитки многомерно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов вязкость пека является одной из важнейших характеристик. При нагревании выше температуры размягчения пек ведет себя как термопластичный материал,

который размягчается и течет. Вязкость, текучесть расплава, его смачивающие свойства определяют условия смешивания коксопексовых композиций, а также способность пропитывать армирующие наполнители в композиционных материалах (стержни углеродного волокна, частицы измельченного кокса).

В статье [3] приведены полимеры вязкости образцов с/т пеков. У модифицированных образцов в исследованном интервале ($110\text{--}150^\circ\text{C}$) наблюдается тенденция некоторого снижения вязкости в сравнении с исходными. Снижение вязкости обусловлено размягчением пека; в процессе перехода пеков из исходного стеклообразного состояния в жидкотекучее при повышении температуры происходят структурные изменения, связанные с ослаблением межмолекулярных связей надмолекулярных структур. Использование углеродных нанотрубок в качестве модифицирующего материала уменьшает вязкость пека, не снижает температурный диапазон вязко-текучего состояния связующего, что делает их пригодными для улучшения характеристик каменноугольных пеков-связующих в углерод-углеродных композитах. Улучшенные реологические свойства пека обеспечивают хорошее взаимодействие волокна или кокса (наполнитель) с пексом (связующим). Наилучшее изменение вязкости происходит при модификации пеков механическим перемешиванием, однако модификация в электростатическом поле обеспечивает также текучее состояние пека при более низких температурах нагрева.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА КРАЕВОЙ УГОЛ СМАЧИВАНИЯ ПЕКА

Для оценки модификации пека различными углеродными нанодобавками были приготовлены 32 пробы, по 16 проб каждого вида пека (высокотемпературного — в/т и с/т) с различным содержанием добавки. Для оценки краевого

угла смачивания на установке ОСА-20 готовили пробу модифицированного пека сферической формы с диаметром сферы $(1,5 \pm 0,2)$ мм. Такой размер необходим для уменьшения воздействия силы тяжести самого образца при растекании. Образец пека сферической формы помещали при комнатной температуре на стеклоуглеродную подложку в камере нагрева без доступа воздуха. Зависимость смачивающей способности пека, наблюдаемая при проведении опыта со стеклоуглеродом, применима к коксовой подложке, пропитанной фенолформальдегидной смолой [4].

Измерение краевого угла смачивания с/т пека

Пек нагревали до 120°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в термоизолированной камере со встроенной термопарой с применением компьютерной программы SCA-20, идущей как программное обеспечение к установке ОСА-20. При 120°C измеряли краевой угол смачивания с использованием встроенной в установку ОСА-20 камеры. Опыт с образцом одной и той же модификации проводили 3 раза для достижения сходимости результатов. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Зависимость θ с/т пека от концентрации в нем нанодобавок показана на рис. 1, а. Наименьшее влияние на смачивающие свойства модифицированного пека оказывают три добавки (0,3 мас. %): углерод нанодисперсный, Таунит и МУНТ. Показания краевого угла смачивания находятся в пределах стандартной ошибки (± 2 град) относительно немодифицированного пека (исходного). Из этого следует, что модифицированный пек с добавками Таунит, МУНТ и углерод нанодисперсный в количестве 0,3 мас. % можно использовать как связующее в производстве УУКМ для улучшения их характеристик без изменения технологии производства.

Измерение краевого угла смачивания в/т пека

Нагрев в/т пека также осуществляли на установке ОСА-20. Температура нагрева 240°C , скорость $1,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. При 240°C θ измеряли с применением встроенной в установку ОСА-20 камеры. При достижении образцом $\theta = 90$ град фиксировали температуру начала смачивания. Опыт с образцом одной и той же модификации проводили 3 раза до достижения сходимости результатов. Камеру предварительно прогревали до 50°C . Высокая скорость нагрева и предварительный нагрев камеры предотвращают выход из образца легколетучих компонентов. Без этого невозможен процесс равномерного смачивания стеклоуглеродной подложки и получения воспроизводимых результатов (табл. 3).

Таблица 2. Краевой угол смачивания θ с/т пека, модифицированного различными нанодобавками

Добавка	Содержание нанодобавки в пеке, мас. %	θ при 120°C , град
Исходный пек	--	$42,7 \pm 2$
Таунит	0,3	$44,7 \pm 2$
	0,5	$46,2 \pm 2$
	1,0	$48,6 \pm 2$
	1,5	$53,4 \pm 2$
Углерод нанодисперсный	0,3	$42,5 \pm 2$
	0,5	$44,4 \pm 2$
	1,0	$50,2 \pm 2$
	1,5	$54,5 \pm 2$
МУНТ	0,3	$45,4 \pm 2$
	0,5	$48,5 \pm 2$
	1,0	$52,5 \pm 2$
	1,5	$53,5 \pm 2$
Таунит-М	0,3	$46,5 \pm 2$
	0,5	$49,1 \pm 2$
	1,0	$50,2 \pm 2$
	1,5	$51,3 \pm 2$

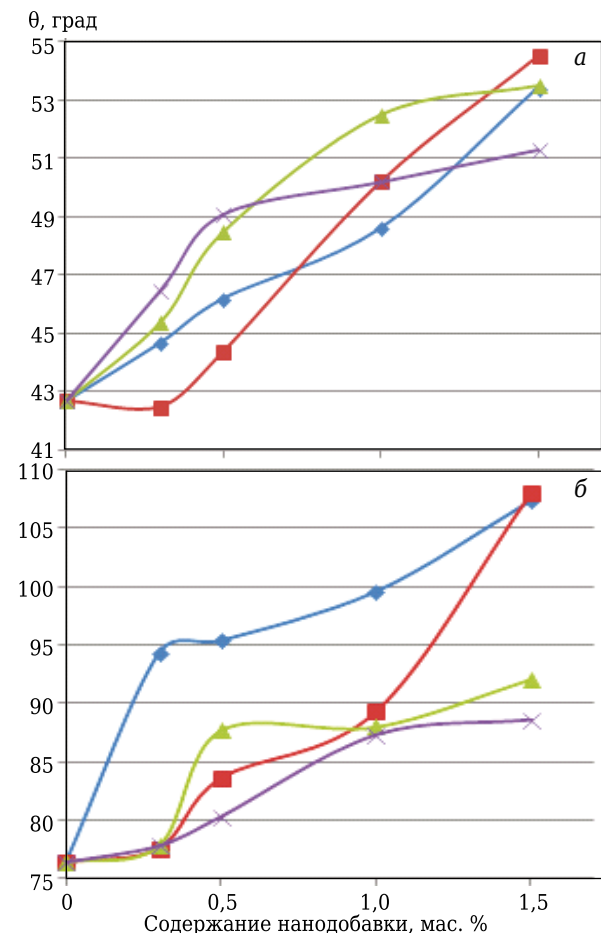


Рис. 1. Зависимости θ с/т (а) и в/т (б) пека от концентрации в нем нанодобавки: \blacklozenge — таунит; \blacktriangle — МУНТ; \blacksquare — углерод нанодисперсный; \times — Таунит-М

Зависимость θ в/т пека от концентрации нанодобавок показана на рис. 1, б. Наименьшее влияние на изменение θ оказывают углерод нанодисперсный, Таунит-М и МУНТ с концентра-

Таблица 3. Краевой угол смачивания и температура начала смачивания в/т пека, модифицированного различными нанодобавками

Добавка	Содержание нанодобавки в пеке, мас. %	Температура начала смачивания, °С	θ при 240 °С, град
Исходный пек	0	229,7	76,4±3
Таунит	0,3	Не смачивает	94,3±3
	0,5	» »	95,4±3
	1,0	» »	99,6±3
	1,5	» »	107,4±3
Углерод нанодисперсный	0,3	231,0	77,6±3
	0,5	233,6	83,6±3
	1,0	239,5	89,3±3
	1,5	–	108,0±3
МУНТ	0,3	230,3	77,8±3
	0,5	236,3	87,7±3
	1,0	237,6	88,0±3
	1,5	239,5	92,1±3
Таунит-М	0,3	230,0	77,8±3
	0,5	234,5	80,3±3
	1,0	236,5	87,3±3
	1,5	238,0	88,6±3

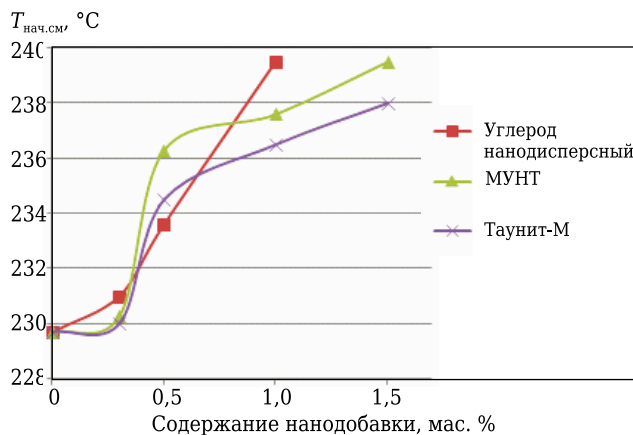


Рис. 2. Зависимость температуры начала смачивания $T_{нач.см}$ в/т пека от концентрации в нем нанодобавки

цией в пеке 0,3 мас. %, т. е. пек, модифицированный этими добавками, можно использовать в производстве УУКМ. Зависимость температуры начала смачивания при 90 °С от концентрации нанодобавки в пеке показана на рис. 2. Видно, что $T_{нач.см}$ пека, модифицированного различными добавками (0,3 мас. %), находятся в пределах стандартной ошибки ($\pm 3^\circ$) относительно исходного пека, за исключением пека, модифицированного добавкой Таунит, для которого не отмечалось начало смачивания в заданном интервале температур.

Разработанная методика измерения краевого угла смачивания с/т и в/т пеками на установке ОСА-20 позволяет исследовать зависимости краевого угла смачивания от концентрации нанодобавок в пеках в широком интервале температур. Отмечено, что введение в в/т пек нанодисперсного углерода, Таунит-М, МУНТ в количестве 0,3 мас. % в наименьшей степени влияет на смачивающие свойства пека.

ИСПЫТАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕКА ПРИ ПРОПИТКЕ УГЛЕРОДНЫХ СТЕРЖНЕВЫХ КАРКАСОВ

Для опробования модифицированных каменноугольных пеков при изготовлении объемно-армированных УУКМ были изготовлены опытно-промышленные образцы модифицированных пеков и объемно-армированные углерод-углеродные материалы с их применением. Армирующим материалом служили стержневые элементы из углеродного волокна. Пек предварительно измельчали на молотковой дробилке. Порошок пека (<300 мкм) модифицировали в электростатическом поле нанодобавкой Таунит. Смесь частиц пека с УНМ помещали в вертикальную емкость, через которую пропускали инертный газ для создания псевдооживленного слоя; материал при этом обрабатывался электрическим разрядом. После обработки в электростатическом поле пеки заправляли для предотвращения процессов окисления.

При изготовлении УУКМ пористый каркас из углеродных стержней пропитывали с/т пеком и подвергали термообработке до образования кокса из пека, затем проводили пропитку в/т пеком, термообработку под давлением и механическую обработку. Цикл пропитка – термообработка является многократным.

СТРУКТУРА ПОЛУЧЕННЫХ УУКМ

Из УУКМ были вырезаны образцы и изготовлены шлифы для исследования микроструктуры. На рис. 3 показаны наиболее характерные участки, встречающиеся в структуре заготовок. Следует отметить, что для заготовок с модифицированным пеком характерно большее содержание изотропных структурных составляющих (см. рис. 3, в, г), что указывает на структурные преобразования в самом пеке в присутствии нанодобавки. Ключевым моментом является исследование границы стержень – связующее.

Рассмотрим характерные участки структуры заготовок, изготовленных с использованием исходного пека (см. рис. 3, а, б). Во-первых, на границе раздела видны трещины, во-вторых, выделяется полоса связующего, отличающаяся по структуре от остальной части образца. Это свидетельствует о неравномерной пропитке стержней каркаса. Реологические свойства исходного пека не позволяют пропитать стержень углеродного материала до такого состояния, чтобы после высокотемпературной обработки каркас сохранял равномерную структуру без усадочных трещин. Однако судя по структуре характерных участков заготовок, пропитанных модифицированным пеком (см. рис. 3, в, г), использование нанодобавки позволяет решить эту проблему. Изменение реологических свойств модифицированного пека

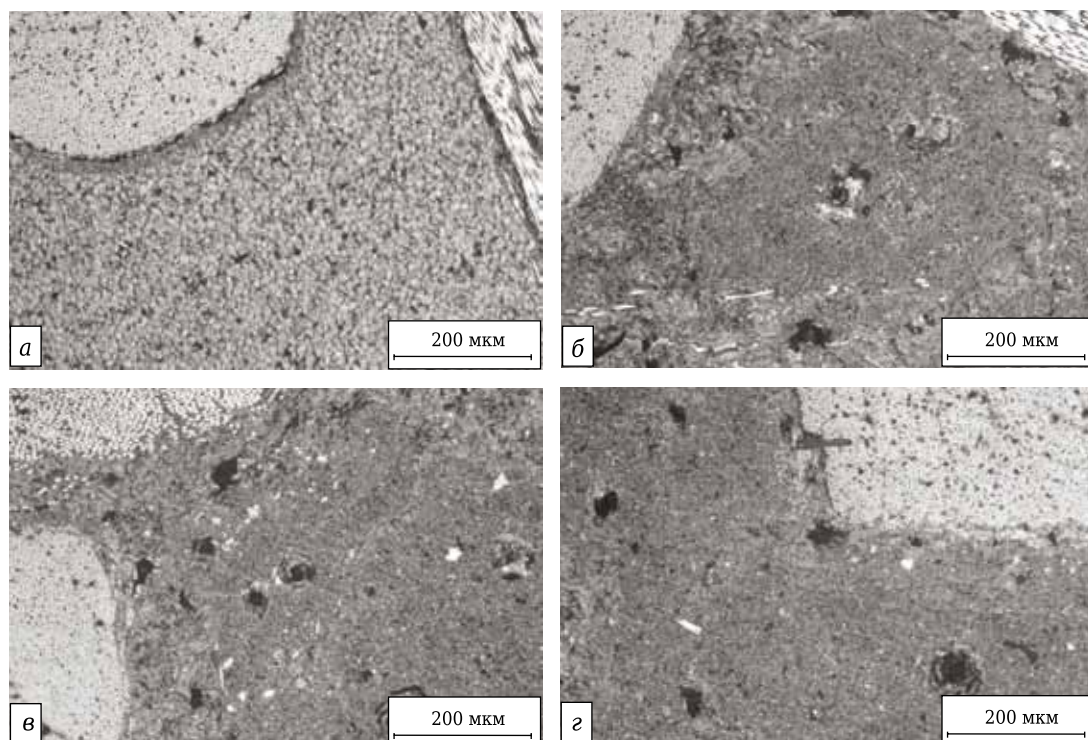


Рис. 3. Характерные участки структуры заготовки с использованием исходного пека (а, б) и модифицированного (в, г). $\times 50$

влияет на степень пропитки стержней и образование равномерной структуры материала. Наблюдается отсутствие усадочных трещин, что способствует достижению более высоких эксплуатационных показателей (плотность, прочность, износостойкость) конечного материала.

Анализ микроструктуры образцов уплотненных каркасов показывает большую текстурированность кокса из немодифицированного пека

и большую степень изотропии кокса модифицированной матрицы, что влияет не только на прочностные, но и на теплофизические характеристики как кокса из пека, так и материала, полученного на его основе в целом. Следует отметить, что для заготовок на основе модифицированного пека характерно большее содержание изотропных структурных составляющих и в коксе на поверхности стержня, и в коксе в порах каркаса.

Библиографический список

1. **Насибулин, А. В.** Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы / А. В. Насибулин, А. В. Петров, Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин // Сборник тезисов и докладов «Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов». — Иваново : Известия высших учебных заведений, издание Ивановского государственного химико-технологического университета, 2013. — С. 32–34.
2. **Пат. 2394870 Российская Федерация.** Наноструктурированный каменноугольный пек и способ его получения / Бейлина Н. Ю., Липкина Н. В., Петров А. В., Рощина А. А., Стариченко Н. С. ; опубл. 20.07.2010 г.
3. **Насибулин, А. В.** Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы / А. В. Насибулин, А. В. Петров, Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин // Химия и химическая техно-

логия. — Иваново : Известия высших учебных заведений, издание Ивановского государственного химико-технологического университета, 2014. — С. 25–28.

4. **Бейлина, Н. Ю.** Влияние природы и степени анизотропии коксов на их взаимодействие с каменноугольным пеком и его компонентами / Н. Ю. Бейлина, Е. Л. Музитов, И. А. Бубненко // Химия твердого топлива. — 2006. — № 1. — С. 49–56.

5. **Fernández, A.** Functionalization of carbon nanofibres obtained by floating catalyst method / A. Fernández, P. Peretyagin, W. Solís, R. Torrecillas, A. Borrell // Research Article, Journal of Nanomaterials. — 2015. — Vol. 2015, Article ID 395014. — 7 pages. ■

Получено 17.03.16

© А. В. Насибулин, Е. А. Антипов, Н. Ю. Бейлина,
Г. С. Догадин, Н. А. Макаров, Н. Г. Бардин,
Р. С. Курасов, А. В. Петров, А. А. Швецов, 2017 г.